

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-000901

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

---

(51)Int.Cl.

B01D 46/00  
B01D 39/20  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 35/04  
B01J 35/10  
C04B 38/06  
F01N 3/02  
F01N 3/28

---

(21)Application number : 2003-003433

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 09.01.2003

(72)Inventor : NOGUCHI YASUSHI

NISHI HIDEAKI

SUENOBU HIROYUKI

---

(30)Priority

Priority number : 2002097400    Priority date : 29.03.2002    Priority country : JP

---

## (54) POROUS HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous honeycomb structure which can effectively achieve an improvement in the efficiency of catching and storing soot or the like, the reduction of pressure drop, an improvement in the cleaning performance by the effective utilization of a catalyst and prolonging of the time for catching and storing the soot or the like and can eventually improve the elution threshold and isotatic strength during the regeneration of a filter.

SOLUTION: The porous honeycomb structure which is provided with the partitions of porous ceramics consisting essentially of cordierite, having 55 to 75% of porosities and 15 to 35  $\mu\text{m}$  of mean pore diameter and having a pore distribution expressed by  $L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91$  (1) is provided. In the expression,  $L_r$  signifies a mean ratio of development lengths and  $P$  signifies the porosities obtained from a total pore volume when the total pore volume is measured by a mercury pressed into type porosimeter and the the true specific gravity of the cordierite is determined as 2.52 g/cc.

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a porosity honeycomb structured body provided with two or more septa which use cordierite as the main ingredients and consist of with porosity of 55 to 75%, and an average pore diameter of 15-35 micrometers porous ceramics,

A porosity honeycomb structured body, wherein a stoma of this septum has the pore distribution shown in a following condition type (1).

[Equation 1]

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

"L<sub>r</sub> means the average length-of-developed-blank ratio calculated with the following expression (2) among the above-mentioned conditional expression (1). When P measures a total pore volume ratio by a mercury pressure ON type porosimeter and sets true specific gravity of cordierite to cc in 2.52g / , it means the porosity called for from the total pore volume ratio concerned. "

[Equation 2]

$$L_r = L_o / 4 \quad (2)$$

"L<sub>o</sub> means the average length of developed blank (average value of the length which included the surface of the stoma which carried out the opening in the partition surface) which carried out a 4-mm (straight line length which disregarded the existence of stoma which carried out opening to partition surface) sensing pin and for which it asked along the partition surface about ten places where a partition surface is arbitrary among the above-mentioned expression (2) using surface roughness measuring apparatus, L<sub>r</sub> means an average length-of-developed-blank ratio. "

[Claim 2]

The porosity honeycomb structured body according to claim 1 which has the fault pore distribution which a stoma of said septum shows in a following condition type (3) in a septum thickness direction.

[Equation 3]

$$X < -33 \times P / 100 + 28 \quad (3)$$

"X are the average value of the primary ingredient magnitude spectrum (F) called for from the following expression (4) and (5), and a secondary ingredient magnitude spectrum (S) among the above-mentioned conditional expression (3). When P measures a total pore volume ratio by a mercury pressure ON type porosimeter and sets true specific gravity of cordierite to cc in 2.52g /, it means the porosity called for from the total pore volume ratio concerned. "

[Equation 4]

$$F = \sqrt{X_{SRe}(1)^2 + X_{SIIm}(1)^2} \quad (4)$$

"F expresses the primary ingredient magnitude spectrum at the time of being referred to as k= 1 in the following transformation (6) among the above-mentioned expression (4).  $X_{SRe}(1)$  and  $X_{SIIm}(1)$  show the real part and imaginary part at the time of being referred to as k= 1 in the following transformation (6), respectively. "

[Equation 5]

$$S = \sqrt{X_{SRe}(2)^2 + X_{SIIm}(2)^2} \quad (5)$$

"S expresses the secondary ingredient magnitude spectrum at the time of being referred to as k= 2 in the following transformation (6) among the above-mentioned expression (5).  $X_{SRe}(2)$  and  $X_{SIIm}(2)$  show the real part and imaginary part at the time of being referred to as k= 2 in the following transformation (6), respectively. "

[Equation 6]

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left( \cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad (6)$$

"X<sub>s</sub> (k) expresses discrete Fourier transform among the above-mentioned transformation (6), and k expresses a degree. n is an integer of 0-255 and expresses the dividing position at the time of dividing a septum section into 256 from a septum outermost surface part (n= 0) in order to a thickness direction. X (n) expresses the area ratio which a stoma portion occupies in the septum section field to dividing position n-n+1. "

[Claim 3]

The porosity honeycomb structured body according to claim 1 or 2 in which said septum is a thickness of 350 micrometers or less.

[Claim 4]

The porosity honeycomb structured body according to any one of claims 1 to 3 whose coefficient of thermal expansion at 40-800 \*\* is below  $1.0 \times 10^{-6}/^{**}$ .

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a porosity honeycomb structured body and a manufacturing method for the same. By controlling the pore distribution of a septum, in more detail Protraction of catching time, Can attain effectively the improvement in collection efficiency, and reduction of pressure loss, and by extension, [ in which the prevention of an erosion and the improvement in isostatic intensity at the time of filter regeneration are possible ] While being able to attain effectively the filter for emission gas purification, and improvement in purification performance and reduction of pressure loss, it is related with the porosity honeycomb structured body which is made into the catalyst support which is excellent in isostatic intensity, and can be applied.

[0002]

[Description of the Prior Art]A close-up of the influence of the environment on car motor, the particulate matter especially discharged from a diesel power plant etc., or NOx is taken greatly these days, and use of the porosity honeycomb structured body is variously considered as an important means to remove such a toxic substance.

[0003]For example, in the honeycomb structured body which has two or more breakthroughs divided by the porous septum, The honeycomb filter which catches the particulate matter in exhaust gas and is removed is developed by considering it as the structure sealed in a mutually different position in respect of the both ends which a breakthrough punctures, making exhaust gas flow into each breakthrough which carries out an opening to the end face of 1, and passing the septum in a honeycomb structured body compulsorily. Development is furthered also for the catalyst body of the honeycomb structure which made the catalyst which decomposes all the septa as a new trial which raises purification performance, and decomposes HC and NOx as a porous body of high porosity support by increasing a catalyst holding amount.

[0004]By the way, if it is in the porosity honeycomb structured body concerned, naturally in the use as a filter, high collection efficiency can be searched for. If the soot more than fixed

accumulates on the stoma which carries out an opening to a partition surface, since pressure loss increases rapidly, the regeneration process which burns at an elevated temperature and makes a soot usually burned down after fixed time use will be performed, but. Since degradation of a porosity honeycomb structured body will be promoted if this regeneration process is performed by high frequency, lengthening catching time and reducing the number of times of a regeneration process is called for.

[0005]Since a porosity honeycomb structured body is extremely put [ the use as a filter ] to a temperature rise at the time of filter regeneration, in order to prevent the erosion of the septum by the filter regeneration concerned, It is preferred to have the calorific capacity more than fixed about the whole filter, and when burning a soot and reproducing the filter concerned, it is desired for the maximum amount of soots (the amount of soot marginal reproduction) that does not cause the erosion of a septum to be large.

[0006]On the other hand, in the use as catalyst support, in order to raise exhaust gas purification performance more, it is requested that a catalyst holding amount should be increased, and the trial which supports a catalyst to the honeycomb structured body formed into high porosity is performed in recent years.

[0007]Also in which use, if the porosity honeycomb structured body installed by combustion engines, such as a strong diesel power plant, has a request of low-fuel-consumption-izing and a high increase in power, the reduction of pressure loss is called for. Since a porosity honeycomb structured body is installed near the engine which receives a big vibration continuously, it is necessary to grasp it firmly in metal casing, and also in which use, isostatic intensity high about the whole honeycomb structured body is required again.

[0008]The honeycomb structured body etc. which controlled the pore distribution of the septum in various ranges are indicated in order to accept such a request conventionally.

[0009]For example, the honeycomb structured body which controlled the specific surface area ( $\text{Mm}^2/\text{g}$ ) of the stoma which carries out an opening to the patent documents 1 in a partition surface, and the surface roughness ( $\text{Nmum}$ ) in the filter surface to  $1000\text{M}+85\text{N} \geq 530$  is indicated.

[0010]However, this honeycomb structured body is manufactured using the ceramics raw material which controlled the particle diameter of ceramics raw materials, such as silica and talc.

Porosity was about 60% at the maximum (patent documents 1).

[0011>About distribution of the stoma in the inside of septa other than the ratio of the stoma which carries out an opening to the porosity and partition surface of the whole septum, this honeycomb structured body. It does not take into consideration at all and requests, such as protraction of catching time, improvement in collection efficiency, improvement in purification performance, and reduction of pressure loss, may fully be satisfied.

[0012]In a cordierite-ized raw material, as an ostomy agent On the other hand, an organic

blowing agent, The cordierite honeycomb structured body (patent documents 2) which made the number of 5-40-micrometer stomata five to 40 times is proposed to a 40-100-micrometer osculum in the stoma of the partition surface using the raw material which added carbon.

[0013]However, this honeycomb structured body is not taken into consideration at all about the ratio of the stoma which carries out an opening to the partition surface over the porosity of the whole septum, either. In this honeycomb structured body, it was manufactured using the organic blowing agent which are dense particles and is hollow-ized with heating at first as ostomy material. For this reason, if there are few organic blowing agents which carry out an opening to a partition surface immediately after extrusion molding, a binder gels with heat by a subsequent drying process etc. and a Plastic solid hardens, As for the actual condition, there were few stomata which it will not result by the time even the thing 100 \*\* or less to which it foams at low temperature comparatively expands so greatly that a partition surface is broken through, but carry out an opening to a partition surface. As a result, it has a bias in the pore distribution in the thickness direction of a septum, and may not fully be satisfied with this honeycomb structured body of requests, such as improvement in collection efficiency, protraction of catching time, and reduction of pressure loss. Purification performance with it was not obtained. [ a small effective use rate which quantity's of the catalyst supported with the inside of a septum is hurt dramatically, and it actually contributes to a cleaning reaction with the bias of this pore distribution, and ] [ sufficient ] That such a problem should be solved, when further high porosity-ization of the whole septum was attained, there was a problem of producing the erosion of the local septum at the time of the filter regeneration due to the fall of isostatic intensity or a calorific capacity fall.

[0014]Also by the honeycomb structured body manufactured using the ostomy agent of non-foaming systems, such as PMMA and PET. there being little actual condition, it fully not satisfying requests, such as improvement in collection efficiency, protraction of catching time and improvement in purification performance, and reduction of pressure loss, effectively, and like the above, the stoma which carries out an opening to a partition surface, When further high porosity-ization of the whole septum was attained, there was a problem of producing the erosion of the local septum at the time of the filter regeneration due to the fall of isostatic intensity or a calorific capacity fall.

[0015]

[Patent documents 1]

The patent No. 2726616 gazette

[Patent documents 2]

JP,9-77573,A

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made in view of an above-mentioned problem, and is a thing.

Improvement in the purification performance according [ the purpose ] to improvement in collection efficiency, and effective use of a catalyst, reduction of pressure loss, And it is

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web CGI-ejje?atw\\_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipd...](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web CGI-ejje?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipd...) 9/4/2009

providing the porosity honeycomb structured body which can attain protraction of catching time effectively and can improve the erosion limit and isostatic intensity at the time of filter regeneration by extension.

[0017]

[Means for Solving the Problem]When this invention person manufactures a honeycomb structured body using a plastic matter which added foamed foamed resin as a result of inquiring wholeheartedly in order to solve an above-mentioned technical problem, he is high porosity, And many stomata which carry out an opening were formed in a partition surface, a honeycomb structured body of pore distribution from which a septum length-of-developed-blank ratio becomes beyond a specific value to the whole porosity was obtained, according to the honeycomb structured body concerned, it resulted in knowledge that the conventional technical problem mentioned above can be solved, and this invention was completed.

[0018]According to this invention, use cordierite as the main ingredients and Namely, 55 to 75% of porosity, it is a honeycomb structured body provided with two or more septa which consist of porous ceramics with an average pore diameter of 15-35 micrometers -- a stoma of the septum concerned -- a following condition type (1) -- (-- it may only be hereafter called "a conditional expression (1)".) -- a porosity honeycomb structured body having the shown pore distribution is provided.

[0019]

[Equation 7]

$$Lr > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

[0020]"Lr means the average length-of-developed-blank ratio calculated by the following expression (2) and (it only being hereafter called "expression (2)") among the above-mentioned conditional expression (1). When P measures a total pore volume ratio by a mercury pressure ON type porosimeter and sets true specific gravity of cordierite to cc in 2.52g /, it means the porosity called for from the total pore volume ratio concerned. "

[0021]

[Equation 8]

$$Lr = L_o / 4 \quad (2)$$

[0022]"Lo means the average length of developed blank (average value of the length which included the surface of the stoma which carried out the opening in the partition surface) which carried out a 4-mm (straight line length which disregarded the existence of stoma which carried out opening to partition surface) sensing pin and for which it asked along the partition surface about ten places where a partition surface is arbitrary among the above-mentioned expression (2) using surface roughness measuring apparatus, Lr means an average length-of-developed-blank ratio. "

[0023]moreover -- in this invention -- further -- a stoma of the septum concerned -- a septum thickness direction -- a following condition type (3) -- (-- it may only be hereafter called "a conditional expression (3)".) -- what has the shown fault pore distribution is preferred.



[0024]

[Equation 9]

$$X < -33 \times P / 100 + 28 \quad (3)$$

[0025]"X are the average value of the primary ingredient magnitude spectrum (F) called for from the following expression (4) and (5), and (it being hereafter called "expression (4)" and "expression (5)", respectively), and a secondary ingredient magnitude spectrum (S) among the above-mentioned conditional expression (3). P means the porosity called for like the case of said conditional expression (1). "

[0026]

[Equation 10]

$$F = \sqrt{X_{SRe}(1)^2 + X_{SIm}(1)^2} \quad (4)$$

[0027]"F expresses the primary ingredient magnitude spectrum at the time of being referred to as k= 1 in the following transformation (6) among the above-mentioned expression (4).  $X_{SRe}(1)$  and  $X_{SIm}(1)$  show the real part and imaginary part at the time of being referred to as k= 1 in the following transformation (6), respectively. "

[0028]

[Equation 11]

$$S = \sqrt{X_{SRe}(2)^2 + X_{SIm}(2)^2} \quad (5)$$

[0029]"S expresses a secondary ingredient magnitude spectrum at the time of being referred to as k= 2 in the following transformation (6) among the above-mentioned expression (5).  $X_{SRe}(2)$  and  $X_{SIm}(2)$  show a real part and imaginary part at the time of being referred to as k= 2 in the following transformation (6), respectively. "

[0030]

[Equation 12]

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left( \cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad (6)$$

[0031]" $X_s(k)$  expresses discrete Fourier transform among the above-mentioned transformation (6), and k expresses a degree. n is an integer of 0-255 and expresses the

dividing position at the time of dividing a septum section into 256 from a septum outermost surface part ( $n=0$ ) in order to a thickness direction.  $X(n)$  expresses the area ratio which a stoma portion occupies in the septum section field to dividing position  $n-n+1$ . "

[0032]In this invention, it is preferred that the thickness of a septum shall be 350 micrometers or less. Below  $1.0 \times 10^{-6}$ /\*\* can carry out the coefficient of thermal expansion at 40-800 \*\* about the whole honeycomb structured body.

[0033]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, an embodiment of the invention is described concretely.

[0034]The porosity honeycomb structured body of this invention uses cordierite as the main ingredients, has a stoma of specific porosity and an average pore diameter, and has the porosity distribution with which the conditional expression whose length-of-developed-blank ratio and porosity of each partition surface are still more specific is filled. Hereafter, it explains concretely.

[0035]In this invention, any, such as orientation, non-orientation, alpha crystalline substance, and beta crystalline substance, may be sufficient as the main-ingredients slack cordierite of a septum. As ingredients other than cordierite, it may be independent one sort or mullite, zircon, aluminum titanate, clay bond silicon carbide, zirconia, a spinel, an indialite, Safi Lynn, corundum, or two or more sorts of titanias may be contained, for example.

[0036]In 55 to 75% of porosity, in this invention, the septum of a honeycomb structured body comprises high porosity ceramics of 65 to 75% of porosity more preferably.

[0037]Since the penetration resistance to exhaust gas [ in / that porosity is less than 55% / a septum ] is too strong, even if it controls pore distribution to mention later, it becomes difficult to reduce pressure loss to the grade which is convenient practically. It becomes difficult [ it / to obtain the desired amount of catalyst \*\*\*\* ]. On the other hand, if porosity exceeds 75%, isostatic intensity will become low and will become easy to produce breakage in the case of grasping to a case.

[0038]In this invention, the stoma which exists in the septum of these porous ceramics is a thing with an average pore diameter of 15-35 micrometers.

[0039]Although collection efficiency becomes it high that an average pore diameter is less than 15 micrometers, initial pressure loss becomes large. On the other hand, if an average pore diameter exceeds 35 micrometers, even if it controls pore distribution like the after-mentioned, it will become difficult to secure the collection efficiency demanded practically. moreover -- it is easy to deposit a soot on the inside of a septum -- the time of regeneration -- the inside of a septum -- a soot -- a cinder -- I am easy -- a sake -- after regeneration -- it is -- even if -- soot deposition pressure loss -- low -- not becoming -- a case -- it is .

[0040]Specifically, the honeycomb structured body of this invention has further the pore distribution from which the length-of-developed-blank ratio of each partition surface becomes beyond a specific numerical value to the porosity of the whole septum, and the pore

distribution by which the conditions of said conditional expression (1) are fulfilled.

[0041]Thereby, among all the stomata, since useful soot deposition allowable capacity becomes large substantially, collection efficiency can be improved effectively and catching time can be lengthened. Since the partition surface over the porosity of the whole septum has many rates of the stoma which carries out an opening, pressure loss can be reduced effectively or purification performance can be effectively improved according to increase of a catalyst holding amount, or the supported increase of the effective use rate of a catalyst. Even if it makes the porosity of the whole septum low to some extent so that clearly from the above thing, it is possible to obtain collection efficiency, catching time, purification performance, and characteristic sufficient about pressure loss, and isostatic intensity and the amount of soot marginal reproduction can be increased by extension.

[0042]The septum in the porosity honeycomb structured body of this invention, What has the pore distribution which the fault pore distribution of a thickness direction shows in said conditional expression (3), It is desirable at the point which can raise synthetically the various characteristics for which a honeycomb structured body called the septum erosion, the isostatic intensity, the collection efficiency, the purification performance, pressure loss, and catching time at the time of filter regeneration is asked further.

[0043]Namely, the honeycomb structured body which fulfills the conditions of said conditional expression (3), It is distributed uniformly, without the stoma in which change of fault porosity distribution is small and a septum exists being unevenly distributed in the inside of a septum, therefore a soot hardly accumulates on the inside of a septum, but since there are also few amounts of soots which remain after filter regeneration, soot deposition pressure loss can be made still smaller. The honeycomb structured body which fulfills the conditions of said conditional expression (3), Improvement in collection efficiency, protraction of catching time, and reduction of pressure loss can be attained more with a high level, satisfying these characteristics, in order to cause neither the fall of isostatic intensity, nor the fall of the amount of soot marginal reproduction by reduction in calorific capacity locally in each part of a septum. Higher purification performance can be attained satisfying isostatic intensity similarly, since a catalyst holding amount and the supported effective use rate of a catalyst are increased further.

[0044]Here, the fault porosity distribution in the septum thickness direction shown in said transformation (6) can be measured with a scanning electron microscope (SEM). First, the septum section of a honeycomb structured body is observed by one 100 times the magnification of this, and binarization processing of the image data is specifically carried out with image-analysis software, and use a black part as a stoma portion and let white parts be a honeycomb substrate portion. And as shown in drawing 1, it computes and asks for the ratio of the area which divides a section into a septum thickness direction 256, and a stoma portion occupies for each [ which was divided ] fault plane field of every in the septum length direction by a width of 1 mm. The result of having carried out the Fourier transform of the fault porosity distribution  $X(n)$  which shows drawing 2 an example of the fault porosity distribution  $X(n)$

which was carried out in this way, and for which drawing 2 was asked at drawing 3 by each series is shown.

[0045]What is necessary is for there to be no restriction in particular about points other than various conditions of the stoma which a septum has, such as septum thickness of a honeycomb structured body, cell shape, and a cell pitch, and just to consider it as a suitable design in this invention, according to a use etc. But in order to give a desired filter function, it is preferred to consider it as the structure which sealed two or more breakthroughs which carry out an opening to an exhaust gas inflow side edge and an exhaust gas discharge side edge in a position which is mutually different in respect of both ends.

[0046]A catalyst can be supported to the septum of the porosity of a honeycomb structured body, and it can be made it with a catalyst body. As for cell density, when using as catalyst support, it is [ the thickness of 6 - 1500 cell / inch<sup>2</sup> (0.9 - 233 cell / cm<sup>2</sup>), and a septum ] preferred to consider it as the range of 50-2000 micrometers (about 2-79 mil). The shaft-orientations (exhaust gas flow direction) length in the case of using as catalyst support is usually 100-250 mm preferably 60-300 mm.

[0047]An adsorption layer may be provided in catalyst support and the alumina which has high specific surface area, and the thing which uses zeolite as the main ingredients are usually suitably used for it. Although any of a natural article and synthetic compounds may be sufficient as zeolite and a kind in particular is not limited, it is heat resistance, endurance, and a hydrophobic point, and 40 or more things are suitably used for a Si/aluminum ratio. Specifically, ZSM-5, USY, beta-zeolite, Silicalite, metallosilicate, etc. can use it conveniently.

[0048]A honeycomb structured body may be made to support a catalyst component directly, and an adsorption layer may be made to support it.

[0049]In this invention, since the reduction in porosity is also possible to some extent as uniform pore distribution was had and mentioned above about the whole septum, even if it makes a septum thinner, the erosion of a septum can be prevented, and desired isostatic intensity can be secured. Therefore, pressure loss can use septum thickness as a porosity honeycomb structured body with a high catalyst effective use rate smaller by being referred to as 350 micrometers or less.

[0050]The honeycomb structured body of this invention is using the foamed foamed resin which does not check a cordierite-ized reaction as a means forming the stoma near a partition surface, Below in  $1.0 \times 10^{-6}$ /\*\*, the coefficient of thermal expansion at 40-800 \*\* can carry out, and the thermal shock resistance at the time of elevated-temperature use can be raised.

[0051]In this invention, the method of manufacturing foamed foamed resin of an acrylic microcapsule etc. as an ostomy agent in a cordierite-ized raw material as a method of making it into the pore distribution mentioned above using the plastic matter added and kneaded is preferred.

[0052]Since the foamed foamed resin released from thrust immediately after extrusion molding of the plastic matter concerned will expand within a septum if the plastic matter which added

from the beginning the foamed resin in the air [ whose ] has been foamed is used, What exists near the partition surface will be protruded from a partition surface, and will expand, and many stomata which the outer wall explodes eventually and carry out an opening to a partition surface will be formed. In the state before desiccation, since it is in the same state when many stomata are already formed, even if a honeycomb Plastic solid hardens by gelling of a binder by a subsequent drying process etc., the number of the stomata which carry out an opening to a partition surface by it does not decrease.

[0053]But in this invention, the method of controlling the porosity and average pore diameter of a filter which are produced by controlling particle diameter about ceramics raw materials, such as talc and silica, is also combinable. However, since it becomes difficult to consider it as desired pore distribution even if it uses foamed foamed resin together when the particle diameter to be used is too large, if it is talc and is a thing with a particle diameter of 50 micrometers or less and silica, it is preferred to use a thing with a particle diameter of 100 micrometers or less.

[0054]For example, other materials, such as carbon, wheat flour, starch, phenol resin, poly methyl methacrylate, polyethylene, or polyethylene terephthalate, may be made to contain as an ostomy agent in this invention. Especially, since a binder and foamed resin burn in a different temperature region from the temperature region which carries out oxidative degradation and causes generation of heat, carbon, such as graphite, is preferred at the point of being hard to generate a calcination piece.

[0055]When using foamed foamed resin independently as an ostomy agent, it is preferred to carry out 0.5-5 mass-part content of the foamed foamed resin to cordierite-ized raw material 100 mass part, and it is more preferred to carry out 1-3.5 mass-part content.

[0056]The pressure loss of the honeycomb structured body from which porosity can become that the content of foamed foamed resin is less than 0.5 mass parts with less than 55% becomes large. On the other hand, if the content of foamed foamed resin exceeds five mass parts, porosity will become larger than 75%, the isostatic intensity and calorific capacity of a honeycomb structured body which are obtained will fall, and it will become intolerable at practical use.

[0057]In using together carbon, such as graphite, and foamed foamed resin, It is preferred to carry out 0.5-3 weight-section content of the foamed resin foams [ five to 25 weight section and ] to carbon from the same point to cordierite-ized raw material 100 weight section, and it is more preferred to carry out 1-3 weight-section content of the foamed resin foams [ five to 15 weight section and ] to carbon.

[0058]In this invention, as other additive agents, usually Hydroxypropylmethylcellulose, It is preferred to make dispersing agents, such as binders, such as methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, or polyvinyl alcohol, or ethylene glycol, dextrin, fatty acid soap, and polyalcohol, etc. contain. In this invention, even if a Plastic solid hardens by gelling of the binder in a drying process, it is as having mentioned above that the bias of pore distribution does not arise.

[0059]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples at all. The method shown below about the honeycomb structured body obtained by each example and each comparative example estimated.

[0060]

#### 1. Valuation method

##### (1) The average pore size of a stoma

It measured by the mercury pressure ON type porosimeter made from micro MERITIKKUSU.

[0061]

##### (2) Porosity

The total pore volume ratio was measured by the mercury pressure ON type porosimeter made from micro MERITIKKUSU, true specific gravity of cordierite was set to cc in 2.52g /, and porosity was calculated from the total pore volume ratio concerned.

[0062]

##### (3) Average length-of-developed-blank ratio

In ten arbitrarily selected partition surfaces using the FTS-S4C molding surface granularity measuring apparatus by tailor Hobson. The sensing pin tip of 2micromR was contacted 4 mm along the partition surface with the straight line length (length which disregarded the existence of a stoma which carried out the opening) of the partition surface, and the length of developed blank (length in consideration of the inner surface of the stoma which carried out the opening) corresponding to the straight line length concerned was measured. Subsequently, the average value (Lo) of the length of developed blank in ten partition surfaces was calculated, this average length of developed blank (Lo) was  $\times$  (ed) by 4 of straight line length, and the average length-of-developed-blank ratio (Lr) was calculated. The average length-of-developed-blank ratio per unit porosity was  $\times$  (ed) and calculated with the porosity of the whole septum which calculated this average length-of-developed-blank ratio by the method mentioned above.

[0063]

##### (4) Homogeneity of fault porosity (average value (X) of a primary ingredient magnitude spectrum (S) and a secondary ingredient magnitude spectrum (F))

As shown in drawing 1, the septum section of the honeycomb structured body was photoed by SEM in 1 mm in the septum length direction, binarization processing of the image data was carried out with image-analysis software, the black part was used as the stoma portion and white parts were used as the honeycomb substrate portion. Then, a 300-micrometer septum was divided into the thickness direction 256, and the area ratio of the stoma portion in each divided field (n-n+1) was computed sequentially from the partition surface, as shown in drawing 2. Subsequently, the Fourier analysis of the change of the area ratio of the stoma portion in a septum thickness direction was conducted, each wave amplitude spectrum was searched for as a wave of frequency (n) =1 and 2, and it was considered as the primary ingredient magnitude spectrum (S) and the secondary ingredient magnitude spectrum (F), respectively. Finally, average value (X) of these figures was calculated and the homogeneity of

fault porosity was evaluated.

[0064]

#### (5) Collection efficiency

The honeycomb structured body obtained by each example and a comparative example was made to carry out fixed time (2 minutes) passage of the exhaust gas made to generate a soot with a soot generator, the soot contained in after [ filtering ] exhaust gas was caught through the filter paper, and the weight ( $W^1$ ) of the soot was measured. The exhaust gas made to generate the same time and a soot was caught through the filter paper, without passing a filter, and the weight ( $W^2$ ) of the soot was measured. Subsequently, each obtained weight ( $W^1$ ) ( $W^2$ ) was substituted for the formula (7) shown below, and collection efficiency was searched for.

[0065]

[Equation 13]

$$(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \quad (7)$$

[0066]

#### (6) Soot catching pressure loss

First, the inside diameter phi130mm ring was welded by pressure, the soot which made it generate with a soot generator was flowed within the limits of phi130mm of a honeycomb structured body via this ring, and the both-ends side of the honeycomb structured body obtained by each example and a comparative example was made to catch a 10-g soot. Subsequently, where a soot is caught, the honeycomb structured body passed the air of 2.27- $\text{Nm}^3/\text{min}$ , and measured the pressure differential before and behind a filter, and the pressure loss in the state where the soot was caught was evaluated.

[0067]

#### (7) Exhaust gas purification efficiency

Canning of the catalyst body which supported the catalyst to the honeycomb structured body obtained by each example and a comparative example was carried out to the metal case, and the purification efficiency of HC was evaluated using a 5-l. diesel power plant. The exhaust gas from an engine was passed to the catalyst body of honeycomb structure, HC concentration B-2 in HC concentration B1 in the exhaust gas before introducing into a catalyst body and the exhaust gas after catalyst body passage was measured, and exhaust gas purification efficiency was searched for by the formula of  $100 \times (B1 - B2) / B1$ .

[0068]

### 2. Example, comparative example, and evaluation result

#### (Example 1)

The mean particle diameter shown in Table 1, and the talc B of particle size distribution (mean particle diameter: 45 micrometers). As shown in Table 2, kaolin (10 micrometers), alumina (mean particle diameter: 5 micrometers), aluminium hydroxide (mean particle diameter: 3 micrometers), and fused silica B (mean particle diameter: 40 micrometers), It mixed at a rate of talc B40 mass %, kaolin 20 mass %, alumina 14 mass %, aluminium hydroxide 16 mass %, and fused silica B 10 mass %.

and fused silica B10 mass %, and the cordierite-ized raw material was prepared.

[0069]Subsequently, as shown in Table 2, this cordierite-ized raw material 100 mass part is received, The foamed foamed resin which consists of an acrylonitrile methyl methacrylate copolymer Two mass parts, Hydroxypropylmethylcellulose 4 mass part, lauric acid potash soap 0.5 mass part, and water 30 mass part were supplied and kneaded, and it was considered as plasticity, and the cylinder-like plastic matter was fabricated with the vacuum kneading machine, and this reversible raw material was fed into the extrusion-molding machine, and was fabricated to honeycomb shape.

[0070]Subsequently, the bone dry of the acquired Plastic solid was carried out by hot air drying after dielectric drying, and the both-ends side was cut in the predetermined size.

[0071]Subsequently, the breakthrough sealed alternately the breakthrough in the dried body of this honeycomb shape in respect of the both ends which carry out an opening by the slurry which consists of a cordierite-ized raw material of the same presentation.

[0072]Finally, it calcinated and 1420 \*\* of honeycomb structured bodies (honeycomb filter) of size:phi144 mmxL152mm, septum thickness:300micrometer, and number of cells:300 cell / inch<sup>2</sup> were obtained for 4 hours.

[0073]

(Examples 2-10 and comparative examples 1-8)

In Example 1, the honeycomb structured body (honeycomb filter) was obtained like Example 1 except having used the cordierite-ized raw material and ostomy agent of the presentation which are shown in Table 1 and 2.

[0074]

(Evaluation result)

In the honeycomb structured body of Examples 1-10 which carried out 2-3.5 mass-part addition of the foamed foamed resin as an ostomy agent as shown in Tables 2 and 3, the average pore diameter of the septum was 16.0-34.6 micrometers, and porosity was 55.5 to 72.0%. The pore distribution of the obtained honeycomb structured body fulfilled said conditional expression (1) and the conditions of (3) by any example, as shown in drawing 4 and 5. The conditions of these expressions of relations are fulfilled also by the honeycomb structured body of Examples 1 and 7 using comparatively coarse talc and a silica raw material, and it guessed for foamed foamed resin to expand within a septum immediately after shaping.

[0075]On the other hand, the stoma was unevenly distributed in the inside, and as shown in drawing 4 and 5, said conditional expression (1) and neither of the conditions of (3) was fulfilled by the honeycomb structured body of the comparative examples 1-4, and 6 manufactured using graphite, and PET and PMMA as an ostomy agent.

[0076]For this reason, as shown in drawing 5, in the honeycomb structured body of each example. If average value (X) of a primary ingredient magnitude spectrum and a secondary ingredient magnitude spectrum is small and the characteristic of the honeycomb structured body of the porosity is compared compared with the honeycomb structured body which has the



comparable porosity of each comparative example, as shown in Table 3, The honeycomb structured body of each example had collection efficiency higher than the honeycomb structured body of each comparative example, and the catching pressure loss was low. As shown in drawing 6, the tendency for a soot catching pressure loss to become small was accepted through each honeycomb structured body, so that average value (X) of a primary ingredient magnitude spectrum and a secondary ingredient magnitude spectrum was small. [0077]On the other hand, since a part of silica particle appeared in the partition surface and it formed the stoma, the conditions of said conditional expression (1) were fulfilled by the honeycomb structured body of the comparative example 5 using a very coarse silica raw material, but an average pore diameter is not less than 35 micrometers, and the conditions of said conditional expression (3) were not fulfilled. For this reason, in this honeycomb structured body, collection efficiency became very low with 65%, and the soot catching pressure loss also became very large.

[0078]In the honeycomb structured body of the comparative example 7 manufactured using the unfoamed foamed resin to which it foams above 80 \*\*, said conditional expression (1) and neither of the conditions of (3) was fulfilled, but moreover, since porosity was very as low as 44.4%, the soot catching pressure loss became very large. The Plastic solid hardened this by gelling of the binder by the drying process, and since foamed resin was prevented from expanding [ unfoamed ] within a Plastic solid, it was considered.

[0079]In the honeycomb structured body of the comparative example 8 which used together and manufactured graphite 10 weight section and foamed resin 3.5 foamed weight section, since porosity became not less than 75% and isostatic intensity became very small, it was not able to set to the jig for measurement of a soot catching pressure loss.

[0080]

[Table 1]

	平均粒径( $\mu\text{m}$ )
タルク A	20
タルク B	45
カオリン	10
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	3
溶融シリカ A	25
溶融シリカ B	40
シリカ A	5
シリカ B	130
グラファイト	40
発泡済み発泡樹脂	50
未発泡発泡樹脂	15
PMMA	55
PET	50

[0081]

[Table 2]

	コージェライト化原料調合割合(重量%)					造孔剤調合割合(重量%)				
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	溶融シリカ	グラファイト	発泡済み発泡樹脂	未発泡発泡樹脂	PET
実施例 1	B : 40	20	14	16		B : 10		2		
実施例 2	B : 40	20	14	16		A : 10		2		
実施例 3	B : 40	20	14	16		A : 10	10	2		
実施例 4	B : 40	20	14	16	A : 10		10	2		
実施例 5	B : 40	20	14	16		A : 10		2.5		
実施例 6	A : 39	18	14.5	16.5	B : 11			2.5		
実施例 7	B : 40	20	14	16		A : 10	10	2.5		
実施例 8	B : 40	20	14	16		A : 10		3		
実施例 9	B : 40	20	14	16	A : 10		10	3		
実施例 10	B : 40	20	14	16	A : 10			3.5		
実施例 11	B : 40	20	14	16		B : 10		2		
比較例 1	B : 40	20	14	16		B : 10	15		10	
比較例 2	B : 40	20	14	16		A : 10	20		10	5
比較例 3	B : 40	20	14	16		A : 10	25		15	10
比較例 4	B : 40	20	14	16		A : 10	25		25	10
比較例 5	B : 40	20	14	16	B : 10		20		10	5
比較例 6	A : 39	19	14.5	16.5	B : 11		20		10	5
比較例 7	B : 40	20	14	16		B : 10		2		
比較例 8	B : 40	20	14	16	A : 10		10	3.5		
比較例 9	B : 40	20	14	16		B : 10	15		10	

[0082]

[Table 3]

	気孔率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	熱伝達係数 ( $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ )	隔壁断面 厚み長さ比 $L/t$	$L-(0.3 \times \text{気孔率}/100+0.91)$	パリスヘッセル 12次平均値 $X$	$X-(-33 \times \text{気孔率}/100+28)$	捕集効率 (%)	捕集圧強 (kPa)	接ガス浄化効率 (%)	
実施例 1	55.5	25.4	0.4	1.09	0.01	7.6	-2.1	90	9.8		
実施例 2	55.7	20.4	0.4	1.09	0.01	7.2	-2.4	92	8.5		
実施例 3	59.6	24.6	0.6	1.12	0.03	8.1	-2.2	90	8.9		
実施例 4	60.5	18.0	0.4	1.10	0.01	4.1	-3.9	96	8.1		
実施例 5	59.5	25.2	0.6	1.13	0.04	4.0	-4.4	90	8.0		
実施例 6	59.1	34.6	0.7	1.14	0.05	7.7	-0.8	85	9.4		
実施例 7	65.8	23.1	0.7	1.12	0.01	3.5	-2.8	91	7.1		
実施例 8	65.8	23.9	0.8	1.13	0.02	3.1	-3.2	90	6.8		
実施例 9	71.5	21.4	0.7	1.14	0.02	1.8	-2.6	93	6.2		
実施例 10	72.0	21.8	0.8	1.15	0.02	1.5	-2.7	92	5.9		
実施例 11	実施例 1と同じ										83
比較例 1	55.6	25.3	0.4	1.06	-0.02	11.4	1.7	87	12.1		
比較例 2	59.4	21.7	0.5	1.07	-0.02	9.1	0.7	88	11.1		
比較例 3	65.1	22.4	0.7	1.09	-0.02	8.0	1.5	88	9.5		
比較例 4	70.9	22.6	0.8	1.09	-0.03	6.0	1.4	88	8.4		
比較例 5	58.0	39.2	1.1	1.13	0.05	13.7	4.8	65	12.1		
比較例 6	59.1	31.4	0.7	1.08	-0.01	11.8	3.3	79	11.4		
比較例 7	44.4	18.6	0.3	1.02	-0.02	14.1	0.8	97	13.1		
比較例 8	77.4	22.5	1.0	1.16	0.02	1.8	-0.7				
比較例 9	比較例 1と同じ										85

※ 比較例 8 は強度が著しく低いため、捕集効率、捕集圧強測定のための測定器具にセットできなかった。

[0083]

(Example 11)

In Example 1, the honeycomb structured body (catalyst support) of size:  $\phi 229.0$  mmxL152.0mm, septum thickness:300micrometer, and cell density:46.5 cell / cm<sup>2</sup> was manufactured like Example 1 except not having performed the process of sealing a breakthrough.

[0084]

(Comparative example 9)

It is made to be the same as that of Example 1 except having used the cordierite-ized raw material and ostomy agent of the same presentation as the comparative example 1 shown in not having performed the process of sealing a breakthrough, in Example 1, and Table 1 and 2, Size: The honeycomb structured body (catalyst support) of  $\phi 229.0$  mmxL152.0mm, septum thickness:300micrometer, and cell density:46.5 cell / cm<sup>2</sup> was manufactured.

[0085]

(Evaluation result)

When high specific surface area alumina and 500g of platinum system oxidation catalysts were supported to each obtained honeycomb structured body and it was made it with the catalyst body, in the honeycomb structured body of Example 11, exhaust gas purification efficiency was as large as 93%. On the other hand, in spite of having supported high specific surface area alumina and 500g of platinum system oxidation catalysts with the honeycomb structured body of the comparative example 9 similarly and having considered it as the catalyst body, exhaust gas purification efficiency was small compared with the honeycomb structured body of 85% and Example 11.

[0086]

[Effect of the Invention]As mentioned above, improvement in collection efficiency, such as a soot, improvement in the purification performance by effective use of a catalyst, [ according to this invention ] The porosity honeycomb structured body which can attain effectively reduction of pressure loss and protraction of catching time, and can improve the erosion limit and isostatic intensity at the time of filter regeneration by extension can be provided. For this reason, it is suitable especially as exhaust gas purification means, such as a diesel particulate filter and catalyst support for emission gas purification.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view of a septum showing how to measure fault porosity distribution.

[Drawing 2]It is a graph which shows an example of the fault porosity distribution searched for by the method shown in drawing 1.

[Drawing 3]It is a graph which shows the result of having carried out the Fourier transform of the fault porosity distribution shown in drawing 2 by each series.

[Drawing 4]It is a graph which shows the relation between porosity and a length-of-developed-blank ratio according to each example and a comparative example.

[Drawing 5]It is a graph which shows the relation between porosity and average value (X) of a

primary ingredient magnitude spectrum (S) and a secondary ingredient magnitude spectrum (F) according to each example and a comparative example.

[Drawing 6] It is a graph which indicates a relation with a soot catching pressure loss to be average value (X) of a primary ingredient magnitude spectrum (S) and a secondary ingredient magnitude spectrum (F) according to each example and a comparative example.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view of a septum showing how to measure fault porosity distribution.

[Drawing 2]It is a graph which shows an example of the fault porosity distribution searched for by the method shown in drawing 1.

[Drawing 3]It is a graph which shows the result of having carried out the Fourier transform of the fault porosity distribution shown in drawing 2 by each series.

[Drawing 4]It is a graph which shows the relation between porosity and a length-of-developed-blank ratio according to each example and a comparative example.

[Drawing 5]It is a graph which shows the relation between porosity and average value (X) of a primary ingredient magnitude spectrum (S) and a secondary ingredient magnitude spectrum (F) according to each example and a comparative example.

[Drawing 6]It is a graph which indicates a relation with a soot catching pressure loss to be average value (X) of a primary ingredient magnitude spectrum (S) and a secondary ingredient magnitude spectrum (F) according to each example and a comparative example.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

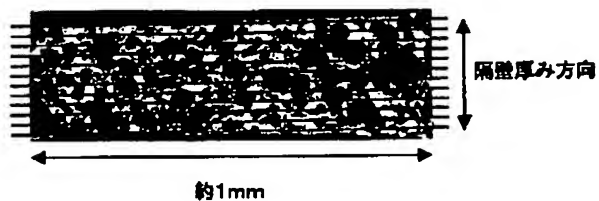
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

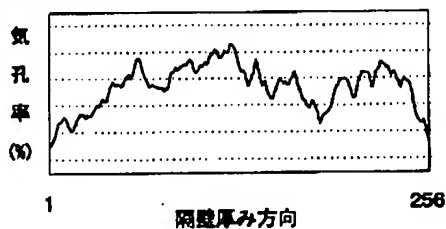
## DRAWINGS

---

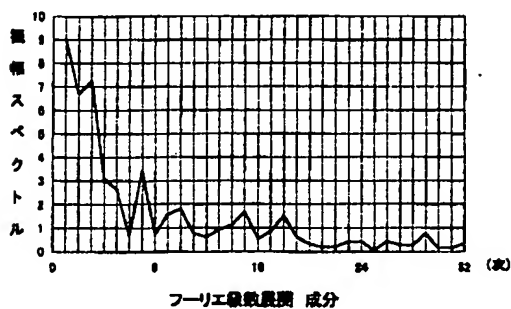
[Drawing 1]



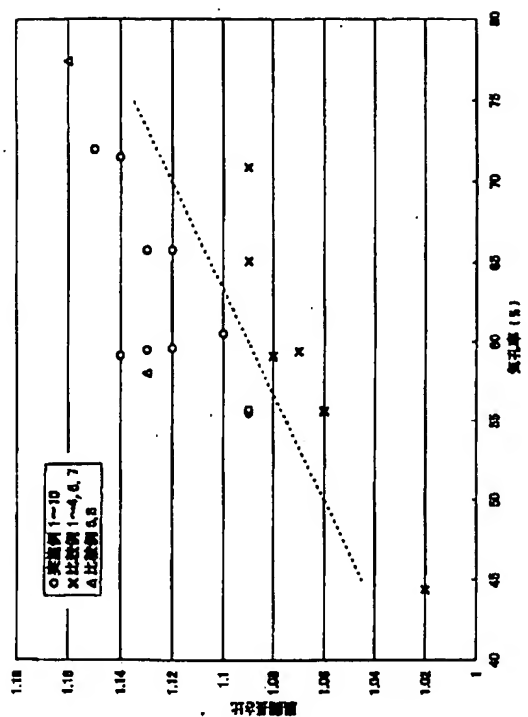
[Drawing 2]



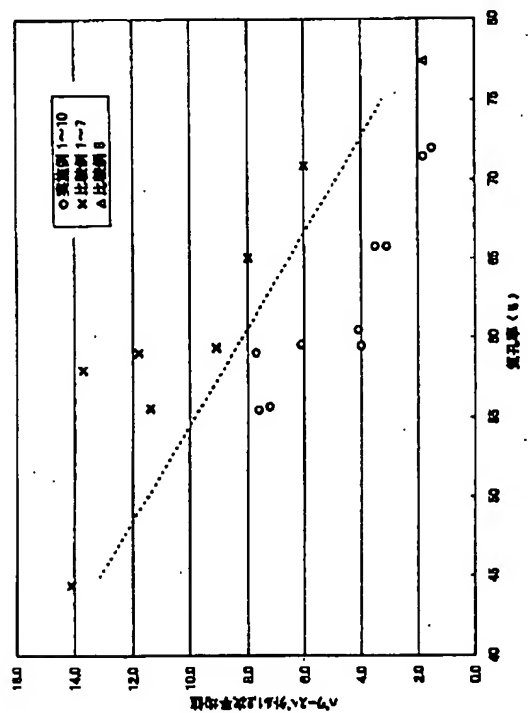
[Drawing 3]



[Drawing 4]

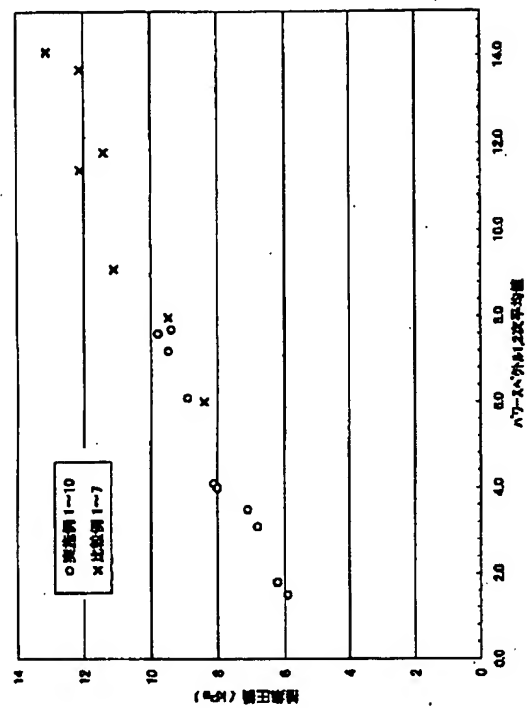


[Drawing 5]



[Drawing 6]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-901

(P2004-901A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 46/00	B O 1 D 46/00 3 O 2	3 G O 9 0
B O 1 D 39/20	B O 1 D 39/20 D	3 G O 9 1
B O 1 D 53/86	B O 1 J 35/04 3 O 1 E	4 D O 1 9
B O 1 D 53/94	B O 1 J 35/10 3 O 1 F	4 D O 4 8
B O 1 J 35/04	C O 4 B 38/06 H	4 D O 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-3433 (P2003-3433)	(71) 出願人	000004064
(22) 出願日	平成15年1月9日 (2003.1.9)		日本碍子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-97400 (P2002-97400)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成14年3月29日 (2002.3.29)	(74) 代理人	100088616
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡邊 一平
		(72) 発明者	野口 康
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	西 英明
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	末信 宏之
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		Fターム (参考)	3G090 AA02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質ハニカム構造体

## (57) 【要約】

【課題】 スート等の捕集効率の向上、圧力損失の低減、触媒の有効利用による浄化性能の向上、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上させることができる多孔質ハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 コーディエライトを主成分とし、気孔率55～75%、平均気孔径15～35 $\mu$ mで、下記条件式(1)に示す気孔分布を有する多孔質セラミックスの隔壁を備える多孔質ハニカム構造体とする。

【数1】

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

10

「上記条件式(1)中、 $L_r$ は、平均展開長さ比を意味する。また、 $P$ は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52 g/ccとした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コーディエライトを主成分とし、気孔率 55～75%、平均気孔径 15～35  $\mu\text{m}$  の多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備える多孔質ハニカム構造体であって、該隔壁の気孔が、下記条件式 (1) に示す気孔分布を有することを特徴とする多孔質ハニカム構造体。

## 【数 1】

$$Lr > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

「上記条件式 (1) 中、 $Lr$  は、下記数式 (2) により求められる平均展開長さ比を意味する。また、 $P$  は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52  $\text{g/cc}$  とした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」 10

## 【数 2】

$$Lr = Lo / 4 \quad (2)$$

「上記数式 (2) 中、 $Lo$  は、表面粗さ測定機を用い、隔壁表面の任意の 10 箇所について隔壁表面に沿って 4 mm (隔壁表面に開口した気孔の存在を無視した直線長さ) 触針して求めた平均展開長さ (隔壁表面に開口した気孔の表面を含めた長さの平均値) を意味し、 $Lr$  は、平均展開長さ比を意味する。」 20

## 【請求項 2】

前記隔壁の気孔が、隔壁厚さ方向に、下記条件式 (3) に示す断層気孔分布を有する請求項 1 に記載の多孔質ハニカム構造体。

## 【数 3】

$$X < -33 \times P / 100 + 28 \quad (3)$$

「上記条件式 (3) 中、 $X$  は、下記数式 (4) 及び (5) から求められる一次成分振幅スペクトル ( $F$ ) と、二次成分振幅スペクトル ( $S$ ) との平均値である。また、 $P$  は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52  $\text{g/cc}$  とした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」 30

## 【数 4】

$$F = \sqrt{X_{SR0}(1)^2 + X_{Sim}(1)^2} \quad (4)$$

「上記数式 (4) 中、 $F$  は、下記変換式 (6) において、 $k=1$  とした際の一次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SR0}(1)$ 、及び  $X_{Sim}(1)$  は、下記変換式 (6) において、 $k=1$  とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

## 【数 5】

$$S = \sqrt{X_{SR0}(2)^2 + X_{Sim}(2)^2} \quad (5)$$

「上記数式 (5) 中、 $S$  は、下記変換式 (6) において、 $k=2$  とした際の二次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SR0}(2)$ 、及び  $X_{Sim}(2)$  は、下記変換式 (6) において、 $k=2$  とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」 40

## 【数 6】

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left( \cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad (6)$$

「上記変換式(6)中、 $X_s(k)$ は離散フーリエ変換を表わし、 $k$ は次数を表わす。また、 $n$ は、 $0 \sim 255$ の整数であり、隔壁断面を隔壁最表面部( $n=0$ )から厚さ方向へ順に $256$ 分割した際の分割位置を表わす。また、 $X(n)$ は、分割位置 $n \sim n+1$ までの隔壁断面領域で気孔部分が占める面積比率を表わす。」

【請求項3】

前記隔壁が、 $350 \mu\text{m}$ 以下の厚さである請求項1又は2に記載の多孔質ハニカム構造体。

【請求項4】

$40 \sim 800^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質ハニカム構造体。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質ハニカム構造体及びその製造方法に関する。より詳しくは、隔壁の気孔分布を制御することにより、捕集時間の長期化、捕集効率の向上、及び圧力損失の低減を効果的に達成でき、延いてはフィルター再生時における溶損の防止やアイソスタティック強度の向上が可能な、排ガス浄化用のフィルター、並びに浄化性能の向上や圧力損失の低減を効果的に達成することができるとともに、アイソスタティック強度に優れる触媒担体、として適用できる多孔質ハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン、特に、ディーゼルエンジン等から排出される粒子状物質や $\text{NO}_x$ の環境への影響が最近大きくクローズアップされてきており、このような有害物質を除去する重要な手段として、多孔質ハニカム構造体の利用が種々検討されている。

【0003】例えば、多孔質の隔壁により仕切られた複数の貫通孔を有するハニカム構造体において、貫通孔が開孔する両端面で互いに異なる位置で目封じした構造とし、一の端面に開口する各貫通孔に排ガスを流入させて、強制的にハニカム構造体内の隔壁を通過させることにより、排ガス中の粒子状物質を捕集、除去するハニカムフィルターが開発されている。また、触媒担持量を増大させることにより、浄化性能を向上させる新たな試みとして、全隔壁を高気孔率の多孔質体として、 $\text{HC}$ や $\text{NO}_x$ を分解する触媒を担持させたハニカム構造の触媒体も開発が進められている。

【0004】ところで、当該多孔質ハニカム構造体にあつては、フィルターとしての用途では、当然に、高い捕集効率を求められる。また、隔壁表面に開口する気孔に一定以上のスートが堆積すると、急激に圧力損失が増大するため、通常、一定時間使用後に高温で燃焼してスートを焼失させる再生工程が行われるが、この再生工程が高頻度で行われると多孔質ハニカム構造体の劣化が促進されるため、捕集時間を長くして再生工程の回数を低減することが求められている。

【0005】更に、フィルターとしての用途では、フィルター再生時に多孔質ハニカム構造体が極めて高温化に曝されるため、当該フィルター再生による隔壁の溶損を防止するには、フィルター全体について一定以上の熱容量を有することが好ましく、スートを燃焼させ、当該フィルターを再生する際に隔壁の溶損を引き起こさない最大のスート量(スート限界再生量)が大きいことが望まれる。

40

【0006】他方、触媒担体としての用途では、近年、排ガス浄化性能をより向上させるために触媒担持量を増大させることが要請されており、高气孔率化したハニカム構造体に触媒を担持する試みが行われている。

【0007】また、何れの用途においても、低燃費化及び高出力化の要請が強いディーゼルエンジン等の燃焼機関に設置される多孔質ハニカム構造体にあつては、圧力損失の低減化が求められている。更にまた、何れの用途においても、多孔質ハニカム構造体は、大きな振動を継続的に受けるエンジンの近傍に設置されることから、金属ケース内に強固に把持する必要がある、ハニカム構造体全体について高いアイソスタティック強度が要求される。

【0008】従来、このような要請に応じるべく、隔壁の気孔分布を様々な範囲で制御し

50

たハニカム構造体等が開示されている。

【0009】例えば、特許文献1には、隔壁表面に開口する気孔の比表面積 ( $Mm^2 / g$ ) と、そのフィルター表面における表面粗さ ( $N\mu m$ ) とを、 $1000M + 85N \geq 530$  に制御したハニカム構造体が開示されている。

【0010】しかし、このハニカム構造体は、シリカ、タルク等のセラミックス原料の粒径を制御したセラミックス原料を用いて製造されるものであり、気孔率が最大でも60%程度であった(特許文献1)。

【0011】また、このハニカム構造体は、隔壁全体の気孔率と隔壁表面に開口する気孔の比率以外の隔壁内部における気孔の分布については、何ら考慮するものではなく、捕集時間の長期化、捕集効率の向上、浄化性能の向上、及び圧力損失の低減といった要請を充分に満足し得るものではなかった。 10

【0012】これに対して、コーディエライト化原料に、造孔剤として、有機発泡剤と、カーボンとを添加した原料を用いて、隔壁表面の気孔を、 $40 \sim 100\mu m$ の大孔に対して、 $5 \sim 40\mu m$ の小孔の数を5~40倍としたコーディエライトハニカム構造体(特許文献2)が提案されている。

【0013】しかし、このハニカム構造体も、隔壁全体の気孔率に対する隔壁表面に開口する気孔の比率については何ら考慮するものではなかった。また、このハニカム構造体では、造孔材として、最初は密な粒子で、加熱により中空化する有機発泡剤を用いて製造されていた。このため、押出し成形直後に隔壁表面に開口する有機発泡剤は少なく、その後の乾燥工程等でバインダーが熱でゲル化し成形体が硬化すると、 $100^\circ C$ 以下の比較的低温で発泡するものでも、隔壁表面を突き破るほど大きく膨張するまでには至らず、隔壁表面に開口する気孔が少ないのが現状であった。この結果、このハニカム構造体では、隔壁の厚さ方向における気孔分布に偏りを有し、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減といった要請を充分に満足し得るものではなかった。また、この気孔分布の偏りによって、隔壁内部で担持される触媒の量が非常にいため、浄化反応に実際に寄与する有効利用率が小さく十分な浄化性能が得られなかった。更に、このような問題を解決すべく、隔壁全体の更なる高気孔率化を図ると、アイソスタティック強度の低下や熱容量低下によるフィルター再生時における局所的な隔壁の溶損を生じるという問題があった。 20

【0014】また、PMMA、PET等の非発泡系の造孔剤を用いて製造したハニカム構造体でも、上記同様、隔壁表面に開口する気孔は少ないのが現状であり、効果的に、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、浄化性能の向上、及び圧力損失の低減といった要請を充分に満足し得るものではなく、隔壁全体の更なる高気孔率化を図った場合には、アイソスタティック強度の低下や熱容量低下によるフィルター再生時における局所的な隔壁の溶損を生じるという問題があった。 30

【0015】

【特許文献1】

特許第2726616号公報

【特許文献2】

特開平9-77573号公報

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、スート等の捕集効率の向上、触媒の有効利用による浄化性能の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上することができる多孔質ハニカム構造体を提供することを目的とする。 40

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述の課題を解決すべく鋭意研究した結果、発泡済みの発泡樹脂を添加した坯土を用いてハニカム構造体を製造したところ、高気孔率で、しかも隔壁表面に開口する気孔が多数形成され、隔壁展開長さ比が全体の気孔率に対して特定値以上となる気孔分布のハニカム構造体 が得られ、当該ハニカム構造体によれ 50

ば、上述した従来の課題を解決し得るという知見に至り、本発明を完成した。

【0018】即ち、本発明によれば、コーディエライトを主成分とし、気孔率55～75%、平均気孔径15～35 $\mu$ mの多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備えるハニカム構造体であって、当該隔壁の気孔が、下記条件式(1)(以下、単に「条件式(1)」ということがある。)に示す気孔分布を有することを特徴とする多孔質ハニカム構造体が提供される。

【0019】

【数7】

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad (1)$$

【0020】「上記条件式(1)中、 $L_r$ は、下記数式(2)(以下、単に「数式(2)」10  
ということがある。)により求められる平均展開長さ比を意味する。また、 $P$ は、水銀  
圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/  
ccとした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

【0021】

【数8】

$$L_r = L_o / 4 \quad (2)$$

【0022】「上記数式(2)中、 $L_o$ は、表面粗さ測定機を用い、隔壁表面の任意の1  
0箇所について隔壁表面に沿って4mm(隔壁表面に開口した気孔の存在を無視した直線  
長さ)触針して求めた平均展開長さ(隔壁表面に開口した気孔の表面を含めた長さの平均  
値)を意味し、 $L_r$ は、平均展開長さ比を意味する。」20

【0023】また、本発明においては、更に、当該隔壁の気孔が、隔壁厚さ方向に、下記  
条件式(3)(以下、単に「条件式(3)」ということがある。)に示す断層気孔分布を  
有するものが好ましい。

【0024】

【数9】

$$X < -3.3 \times P / 100 + 2.8 \quad (3)$$

【0025】「上記条件式(3)中、 $X$ は、下記数式(4)及び(5)(以下、それぞれ  
「数式(4)」、「数式(5)」ということがある。)から求められる一次成分振幅スペ  
クトル( $F$ )と、二次成分振幅スペクトル( $S$ )の平均値である。また、 $P$ は、前記条件  
式(1)の場合と同様にして求められる気孔率を意味する。」30

【0026】

【数10】

$$F = \sqrt{X_{SR\epsilon}(1)^2 + X_{SI\epsilon}(1)^2} \quad (4)$$

【0027】「上記数式(4)中、 $F$ は、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の  
一次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SR\epsilon}(1)$ 、及び $X_{SI\epsilon}(1)$ は、下記  
変換式(6)において、 $k=1$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

【0028】

【数11】

$$S = \sqrt{X_{SR\epsilon}(2)^2 + X_{SI\epsilon}(2)^2} \quad (5)$$

【0029】「上記数式(5)中、 $S$ は、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の  
二次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SR\epsilon}(2)$ 、及び $X_{SI\epsilon}(2)$ は、下記  
変換式(6)において、 $k=2$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

【0030】

【数12】

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left( \cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad (6)$$

【0031】「上記変換式(6)中、 $X_s(k)$ は離散フーリエ変換を表わし、 $k$ は次数を表わす。また、 $n$ は、0～255の整数であり、隔壁断面を隔壁最表面部( $n=0$ )から厚さ方向へ順に256分割した際の分割位置を表わす。また、 $X(n)$ は、分割位置 $n \sim n+1$ までの隔壁断面領域で気孔部分が占める面積比率を表わす。」

【0032】本発明においては、隔壁の厚さを350 $\mu$ m以下とすることが好ましい。また、ハニカム構造体全体について、40～800℃における熱膨張係数を、 $1.0 \times 10^{-6}$  /℃以下とすることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

【0034】本発明の多孔質ハニカム構造体は、コーディエライトを主成分とし、特定の気孔率及び平均気孔径の気孔を有し、更に各隔壁表面の展開長さ比と気孔率とが特定の条件式を満たす気孔率分布を有するものである。以下、具体的に説明する。

【0035】本発明において、隔壁の主成分たるコーディエライトは、配向、無配向、 $\alpha$ 結晶質、 $\beta$ 結晶質等のいずれでもよい。また、コーディエライト以外の成分として、例えば、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、又はチタニア等を1種単独又は2種以上含有するものであってもよい。

【0036】また、本発明においては、ハニカム構造体の隔壁が、気孔率55～75%、より好ましくは気孔率65～75%の高気孔率セラミックスで構成される。

【0037】気孔率が55%未満であると、隔壁における排ガスに対する透過抵抗が大きすぎるため、後述するように気孔分布を制御しても実用上支障のない程度まで圧力損失を低減することが困難となる。また、所望の触媒端持量を得ることも困難となる。一方、気孔率が75%を超えると、アイソスタティック強度が低くなり、ケースへの把持の際に破損を生じ易くなる。

【0038】また、本発明においては、この多孔質セラミックスの隔壁に存在する気孔が、平均気孔径15～35 $\mu$ mのものである。

【0039】平均気孔径が15 $\mu$ m未満であると、捕集効率は高くなるものの、初期圧損が大きくなる。一方、平均気孔径が35 $\mu$ mを超えると、後述の如く気孔分布を制御しても、実用上要求される捕集効率を確保することが困難となる。また、隔壁内部にスートが堆積し易く、再生処理の際に隔壁内部にスートが燃え残り易いため、再生処理後であっても、スート堆積圧損が低くならない場合がある。

【0040】本発明のハニカム構造体は、更に、各隔壁表面の展開長さ比が隔壁全体の気孔率に対して特定の数値以上となる気孔分布、具体的には、前記条件式(1)の条件を満たす気孔分布を有している。

【0041】これにより、全気孔中、実質的に有用なスート堆積許容容積が大きくなるため、効果的に捕集効率を向上し、かつ捕集時間を長くすることができる。また、隔壁全体の気孔率に対する隔壁表面に開口する気孔の割合が多いため、効果的に圧力損失を低減し、又は触媒担持量の増大や担持した触媒の有効利用率の増大によって効果的に浄化性能を向上することができる。また、以上のことから明らかのように、ある程度隔壁全体の気孔率を低くしても、捕集効率、捕集時間、浄化性能、及び圧力損失について充分な特性を得ることが可能であり、延いてはアイソスタティック強度やスート限界再生量を増大させることができる。

【0042】本発明の多孔質ハニカム構造体における隔壁は、更に、厚さ方向の断層気孔分布が、前記条件式(3)に示す気孔分布を有しているものが、フィルター再生時の隔壁溶損、アイソスタティック強度、捕集効率、浄化性能、圧力損失、及び捕集時間といったハニカム構造体に求められる諸特性を総合的に更に向上させることができる点で好ましい

。

【0043】即ち、前記条件式(3)の条件を満たすハニカム構造体は、断層気孔率分布の変動が小さく隔壁の存在する気孔が、隔壁内部に偏在せずに均一に分布しており、従って、隔壁内部に殆どスートが堆積せず、フィルター再生後に残存するスート量も少ないため、スート堆積圧損を更に小さくすることができる。また、前記条件式(3)の条件を満たすハニカム構造体は、隔壁各部で局所的にアイソスタティック強度の低下や熱容量の減少によるスート限界再生量の低下を招くことはないため、これらの特性を満足させながら、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減をより高レベルで達成することができる。同様に、触媒担持量や担持した触媒の有効利用率を更に増大させるので、アイソスタティック強度を満足させながら、より高い浄化性能を達成することができる。

10

【0044】ここで、前記変換式(6)中に示す隔壁厚さ方向における断層気孔率分布は、走査型電子顕微鏡(SEM)により測定することができる。具体的には、まず、ハニカム構造体の隔壁断面を倍率100倍で観察し、その画像データを画像解析ソフトで2値化処理し、黒色部を気孔部分、白色部をハニカム基材部分とする。そして、図1に示すように、隔壁長さ方向に1mmの幅で、断面を隔壁厚さ方向に256分割し、分割された各断面領域毎に気孔部分が占める面積の比率を算出して求める。図2に、このようにして求めた断層気孔率分布 $X(n)$ の一例を、図3に、図2に示す断層気孔率分布 $X(n)$ を各級数でフーリエ変換した結果を示す。

【0045】本発明においては、ハニカム構造体の隔壁厚さ、セル形状、セルピッチ等、隔壁が有する気孔の各種条件以外の点については特に制限はなく、用途等に応じて好適な設計とすればよい。もっとも、所望のフィルター機能を付与するためには、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で相互に異なる位置で目封じした構造とすることが好ましい。

20

【0046】また、ハニカム構造体の多孔質の隔壁に、触媒を担持して触媒体とすることができる。触媒担体として用いる場合には、セル密度は $6 \sim 1500$ セル/インチ<sup>2</sup>( $0.9 \sim 233$ セル/cm<sup>2</sup>)、隔壁の厚さは $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ (約 $2 \sim 79 \text{mil}$ )の範囲とすることが好ましい。また触媒担体として用いる場合の軸方向(排ガス流れ方向)長さは、通常は、 $60 \sim 300 \text{mm}$ 、好ましくは、 $100 \sim 250 \text{mm}$ である。

【0047】また、触媒担体には、吸着層を設けてもよく、通常は、高比表面積を有するアルミナ、ゼオライトを主成分とするものが好適に使用される。ゼオライトは天然品、合成品のいずれでも良く、また種類は特に限定されないが、耐熱性、耐久性、疎水性の点で、Si/Al比が40以上のものが好適に用いられる。具体的にはZSM-5、USY、 $\beta$ -ゼオライト、シリカライト、メタロシリケート等が好適に使用できる。

30

【0048】また、触媒成分はハニカム構造体に直接担持させてもよく、また、吸着層に担持させてもよい。

【0049】本発明においては、隔壁全体について均一な気孔分布を有し、前述したように、ある程度低気孔率化も可能であることから、隔壁をより薄くしても隔壁の溶損を防止し、所望のアイソスタティック強度を確保することができる。従って、隔壁厚さを $350 \mu\text{m}$ 以下とすることで圧力損失がより小さい、又は触媒有効利用率の高い多孔質ハニカム構造体とすることができる。

40

【0050】また、本発明のハニカム構造体は、隔壁表面付近の気孔を形成する手段として、コーディエライト化反応を阻害しない発泡済みの発泡樹脂を用いることで、 $40 \sim 800^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下とすることができ、高温使用時における耐熱衝撃性を向上させることができる。

【0051】本発明において、上述した気孔分布とする方法としては、コーディエライト化原料に、造孔剤として、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂を添加、混練した坯土を用いて製造する方法が好ましい。

【0052】当初から中空の発泡済みの発泡樹脂を添加した坯土を用いると、当該坯土の押出し成形直後、押圧力から解放された発泡済みの発泡樹脂が、隔壁内で膨張するため、隔壁表面近くに存在するものは、隔壁表面からはみ出して膨張し、最終的にはその外壁が

50



破裂して隔壁表面に開口する気孔が多数形成されることとなる。また、乾燥前の状態で、既に多数の気孔が形成されていると同様の状態であるため、その後の乾燥工程等でバインダーのゲル化によりハニカム成形体が硬化しても、それによって隔壁表面に開口する気孔の数が低減することはない。

【0053】もっとも、本発明においては、タルク、シリカ等のセラミックス原料について粒径を制御して、得られるフィルターの気孔率及び平均気孔径を制御する方法を組み合わせることもできる。但し、用いる粒径が大きすぎる場合には、発泡済みの発泡樹脂を併用しても、所望の気孔分布とすることが困難となるので、タルクであれば、粒径 $50\mu\text{m}$ 以下のもの、シリカであれば、粒径 $100\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。

【0054】また、本発明においては、造孔剤として、例えば、カーボン、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等の他の材料を含有させてもよい。中でも、グラファイト等のカーボンは、バインダーや発泡樹脂が酸化分解して発熱を引き起こす温度域と異なる温度域で燃焼するため、焼成切れを発生させにくい点で好ましい。

【0055】また、発泡済みの発泡樹脂を造孔剤として単独で用いられる場合には、コーディエライト化原料100質量部に対して発泡済みの発泡樹脂を0.5～5質量部含有させることが好ましく、1～3.5質量部含有させることがより好ましい。

【0056】発泡済みの発泡樹脂の含有量が0.5質量部未満であると、気孔率が55%未満となり得られるハニカム構造体の圧力損失が大きくなる。一方、発泡済みの発泡樹脂の含有量が5質量部を超えると、気孔率が75%より大きくなり、得られるハニカム構造体のアイソスタティック強度及び熱容量が低下して実用に耐え難くなる。

【0057】更に、グラファイト等のカーボンと発泡済みの発泡樹脂を併用する場合には、同様の点から、コーディエライト化原料100重量部に対して、カーボンを5～25重量部、発泡済みの発泡樹脂を0.5～3重量部含有させることが好ましく、カーボンを5～15重量部、発泡済みの発泡樹脂を1～3重量部含有させることがより好ましい。

【0058】本発明においては、通常、この他の添加剤として、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、若しくはポリビニルアルコール等のバインダー、又はエチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等の分散剤等を含有させることが好ましい。なお、本発明においては、乾燥工程におけるバインダーのゲル化によって成形体が硬化しても、気孔分布の偏りが生じないことは前述した通りである。

【0059】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び各比較例で得られたハニカム構造体について以下に示す方法で評価を行った。

【0060】

#### 1. 評価方法

##### (1) 気孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで測定した。

【0061】

##### (2) 気孔率

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を $2.52\text{g/cc}$ として、当該全気孔容積から、気孔率を計算した。

【0062】

##### (3) 平均展開長さ比

テーラーホブソン社製のFTS-S4C型表面粗さ測定機を用いて、任意に選択した10箇所の隔壁表面で、 $2\mu\text{mR}$ の触針先端を隔壁表面に沿って、隔壁表面の直線長さ（開口した気孔の存在を無視した長さ）で4mm接触させ、当該直線長さに対応する展開長さ（開口した気孔の内面を考慮した長さ）を測定した。次いで、10箇所の隔壁表面における

展開長さの平均値 ( $L_o$ ) を求め、この平均展開長さ ( $L_o$ ) を直線長さの 4 で除して平均展開長さ比 ( $L_r$ ) を求めた。また、単位気孔率当たりの平均展開長さ比は、この平均展開長さ比を、前述した方法で求めた隔壁全体の気孔率で除して求めた。

【0063】

(4) 断層気孔率の均一性 (一次成分振幅スペクトル ( $S$ ) と二次成分振幅スペクトル ( $F$ ) の平均値 ( $X$ ))

図 1 に示すように、ハニカム構造体の隔壁断面を、隔壁長さ方向に 1 mm の範囲で SEM で撮影し、その画像データを画像解析ソフトで 2 値化処理し、黒色部を気孔部分、白色部をハニカム基材部分とした。その後、300  $\mu$ m の隔壁を厚さ方向に 256 分割し、分割された各領域 ( $n \sim n+1$ ) における気孔部分の面積比率を図 2 に示すように隔壁表面から順に算出した。次いで、隔壁厚さ方向における気孔部分の面積比率の変化をフーリエ解析して、周波数 ( $n$ ) = 1, 2 の波として各波の振幅スペクトルを求め、それぞれ一次成分振幅スペクトル ( $S$ )、及び二次成分振幅スペクトル ( $F$ ) とした。最後に、これらの数値の平均値 ( $X$ ) を求め、断層気孔率の均一性を評価した。

【0064】

(5) 捕集効率

スートジェネレーターによりスートを発生させた排ガスを、各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体に、一定時間 (2 分) 通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれるスートを濾紙で捕集し、スートの重量 ( $W^1$ ) を測定した。また、同じ時間、スートを発生させた排ガスを、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、スートの重量 ( $W^2$ ) を測定した。次いで、得られた各重量 ( $W^1$ ) ( $W^2$ ) を以下に示す式 (7) に代入して捕集効率を求めた。

【0065】

【数 13】

$$(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \quad (7)$$

【0066】

(6) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体の両端面に、内径  $\phi 130$  mm のリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカム構造体の  $\phi 130$  mm の範囲内に流入し、10 g のスートを捕集させた。次いで、ハニカム構造体がスートを捕集した状態で、2.27  $\text{Nm}^3/\text{min}$  の空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

【0067】

(7) 排ガス浄化効率

各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体に触媒を担持した触媒体をメタルケースにキャニングし、5 リットルディーゼルエンジンを用いて、HC の浄化効率を評価した。エンジンからの排ガスをハニカム構造の触媒体に流し、触媒体に導入前の排ガス中の HC 濃度  $B_1$ 、及び触媒体通過後の排ガス中の HC 濃度  $B_2$  を測定し、 $100 \times (B_1 - B_2) / B_1$  の計算式により、排ガス浄化効率を求めた。

【0068】

2. 実施例、及び比較例、並びに評価結果

(実施例 1)

表 1 に示す平均粒径及び粒径分布のタルク B (平均粒径: 45  $\mu$ m)、カオリン (10  $\mu$ m)、アルミナ (平均粒径: 5  $\mu$ m)、水酸化アルミニウム (平均粒径: 3  $\mu$ m)、及び溶融シリカ B (平均粒径: 40  $\mu$ m) を、表 2 に示すように、タルク B 40 質量%、カオリン 20 質量%、アルミナ 14 質量%、水酸化アルミニウム 16 質量%、溶融シリカ B 10 質量% の割合で混合してコーディエライト化原料を調製した。

【0069】次いで、表 2 に示すように、このコーディエライト化原料 100 質量部に対して、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体からなる発泡剤の発泡樹脂を 2 質量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 4 質量部、ラウリン酸カリ石鹸 0.5 質

量部、水30質量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンダー状の坏土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

【0070】次いで、得られた成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

【0071】次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開く両端面で互い違いに目封じした。

【0072】最後に、1420℃、4時間、焼成して、サイズ： $\phi 144\text{ mm} \times L 152\text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ 、セル数： $300\text{ セル}/\text{inch}^2$  のハニカム構造体（ハニカムフィルター）を得た。

【0073】

（実施例2～10、及び比較例1～8）

実施例1において、表1及び表2に示す組成のコーディエライト化原料及び造孔剤を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体（ハニカムフィルター）を得た。

【0074】

（評価結果）

表2、3に示すように造孔剤として発泡済みの発泡樹脂を、2～3.5質量部添加した実施例1～10のハニカム構造体では、隔壁の平均気孔径が、 $16.0 \sim 34.6\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が55.5～72.0%であった。また、いずれの実施例でも、得られたハニカム構造体の気孔分布が、図4及び5に示すように、前記条件式（1）及び（3）の条件を満たしていた。また、比較的粗いタルク、シリカ原料を用いた実施例1及び7のハニカム構造体でも、これら関係式の条件を満たしており、発泡済みの発泡樹脂が成形直後に隔壁内で膨張するためと推察された。

【0075】これに対し、造孔剤としてグラファイト、PET、及びPMMAを用いて製造した比較例1～4、6のハニカム構造体では、気孔が内部に偏在し、図4及び5に示すように、前記条件式（1）及び（3）のいずれの条件も満たさなかった。

【0076】このため、図5に示すように、各実施例のハニカム構造体では、各比較例の同程度の気孔率を有するハニカム構造体に比べ、一次成分振幅スペクトルと二次成分振幅スペクトルの平均値（X）が小さく、同気孔率のハニカム構造体の特性を比較すると、表3に示すように、各実施例のハニカム構造体の方が、各比較例のハニカム構造体よりも、捕集効率が高く、捕集圧損が低かった。また、図6に示すように、各ハニカム構造体を通じて、一次成分振幅スペクトルと二次成分振幅スペクトルの平均値（X）が小さい程、スート捕集圧損が小さくなる傾向が認められた。

【0077】他方、非常に粗いシリカ原料を用いた比較例5のハニカム構造体では、シリカ粒子の一部が隔壁表面に現れて気孔を形成したため、前記条件式（1）の条件を満たしたが、平均気孔径が $35\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、かつ前記条件式（3）の条件は満たさなかった。このため、このハニカム構造体では、捕集効率が65%と非常に低くなり、スート捕集圧損も非常に大きくなった。

【0078】また、80℃以上で発泡する未発泡の発泡樹脂を用いて製造した比較例7のハニカム構造体では、前記条件式（1）及び（3）のいずれの条件も満たさず、しかも気孔率が44.4%と非常に低かったため、スート捕集圧損が非常に大きくなった。これは、乾燥工程でバインダーのゲル化により成形体が硬化し、未発泡の発泡樹脂が成形体内で膨張するのを妨げられたためと考えられた。

【0079】また、グラファイト10重量部と、発泡済みの発泡樹脂3.5重量部とを併用して製造した比較例8のハニカム構造体では、気孔率が75%以上となり、アイソスタティック強度が非常に小さくなったため、スート捕集圧損の測定用治具にセットすることができなかった。

【0080】

【表1】

10

20

30

40

	平均粒径( $\mu\text{m}$ )
タルク A	20
タルク B	45
カオリン	10
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	3
溶融シリカ A	25
溶融シリカ B	40
シリカ A	5
シリカ B	130
グラファイト	40
発泡済み発泡樹脂	50
未発泡発泡樹脂	15
PMMA	55
PET	50

【0081】

【表2】

	コーゼライト化原料調合割合(重量%)					造孔剤調合割合(重量%)				
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ	溶融シリカ	グラファイト	発泡済み発泡樹脂	未発泡発泡樹脂	PET
実施例 1	B:40	20	14	16		B:10		2		
実施例 2	B:40	20	14	16		A:10		2		
実施例 3	B:40	20	14	16		A:10	10	2		
実施例 4	B:40	20	14	16	A:10		10	2		
実施例 5	B:40	20	14	16		A:10		2.5		
実施例 6	A:39	19	14.5	16.5	B:11			2.5		
実施例 7	B:40	20	14	16		A:10	10	2.5		
実施例 8	B:40	20	14	16		A:10		3		
実施例 9	B:40	20	14	16	A:10		10	3		
実施例 10	B:40	20	14	16	A:10			3.5		
実施例 11	B:40	20	14	16		B:10		2		
比較例 1	B:40	20	14	16		B:10	15		10	
比較例 2	B:40	20	14	16		A:10	20		10	5
比較例 3	B:40	20	14	16		A:10	25		15	10
比較例 4	B:40	20	14	16		A:10	25		25	10
比較例 5	B:40	20	14	16	B:10		20		10	5
比較例 6	A:39	19	14.5	16.5	B:11		20		10	5
比較例 7	B:40	20	14	16		B:10		2		
比較例 8	B:40	20	14	16	A:10		10	3.5		
比較例 9	B:40	20	14	16		B:10	15		10	

10

20

30

40

【0082】

【表3】

	気孔率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	触媒担体数 ( $\times 10^{-4}/\text{cm}^2$ )	隔壁表面 積算値比 L	$L - (0.3 \times \text{気孔率}/100 + 0.91)$	ハースバル 1.2 次平均値 X	$X - (-33 \times \text{気孔率}/100 + 28)$	精製効率 (%)	精製圧力 (kPa)	ポラス净化効率 (%)	
実施例 1	55.5	25.4	0.4	1.09	0.01	7.6	-2.1	90	9.8		
実施例 2	55.7	20.4	0.4	1.09	0.01	7.2	-2.4	92	9.5		
実施例 3	59.6	24.6	0.6	1.12	0.03	6.1	-2.2	90	8.9		
実施例 4	60.5	18.0	0.4	1.10	0.01	4.1	-3.8	96	8.1		
実施例 5	59.5	25.2	0.6	1.13	0.04	4.0	-4.4	90	8.0		
実施例 6	59.1	34.6	0.7	1.14	0.05	7.7	-0.8	85	9.4		
実施例 7	65.8	23.1	0.7	1.12	0.01	3.5	-2.8	91	7.1		
実施例 8	65.8	23.6	0.8	1.13	0.02	3.1	-3.2	90	6.8		
実施例 9	71.5	21.4	0.7	1.14	0.02	1.8	-2.6	83	6.2		
実施例 10	72.0	21.8	0.8	1.15	0.02	1.5	-2.7	82	5.9		
実施例 11	実施例 1 と同じ										93
比較例 1	55.6	25.3	0.4	1.06	-0.02	11.4	1.7	87	12.1		
比較例 2	58.4	21.7	0.5	1.07	-0.02	9.1	0.7	88	11.1		
比較例 3	63.1	22.4	0.7	1.08	-0.02	8.0	1.5	88	9.5		
比較例 4	70.9	22.6	0.8	1.09	-0.03	6.0	1.4	88	8.4		
比較例 5	58.0	39.2	1.1	1.13	0.05	13.7	4.8	65	12.1		
比較例 6	59.1	31.4	0.7	1.08	-0.01	11.8	3.3	79	11.4		
比較例 7	44.4	18.6	0.3	1.02	-0.02	14.1	0.8	97	13.1		
比較例 8	77.4	22.5	1.0	1.16	0.02	1.8	-0.7				
比較例 9	比較例 1 と同じ										65

※ 比較例 8 は強度が著しく低いため、精製効率、精製圧力測定のための測定器具にセットできなかった。

【0083】

(実施例 11)

実施例 1 において、貫通孔を目封じする工程を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様に  
してサイズ： $\phi 229.0 \text{ mm} \times L 152.0 \text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300 \mu\text{m}$ 、セル密度：  
 $46.5 \text{ セル}/\text{cm}^2$  のハニカム構造体（触媒担体）を製造した。

【0084】

(比較例 9)

実施例 1 において、貫通孔を目封じする工程を行わなかったこと、及び表 1 及び表 2 に示  
す比較例 1 と同様の組成のコーディエライト化原料及び造孔剤を用いたこと以外は実施例 50

1と同様にして、サイズ： $\phi 229.0\text{ mm} \times L 152.0\text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ 、セル密度： $46.5\text{ セル}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体（触媒担体）を製造した。

【0085】

（評価結果）

得られた各ハニカム構造体に、高比表面積アルミナと白金系酸化触媒を500g担持して触媒体としたところ、実施例11のハニカム構造体では、排ガス浄化効率が93%と大きかった。これに対して比較例9のハニカム構造体では、同様に高比表面積アルミナと白金系酸化触媒を500g担持して触媒体としているにも拘わらず、排ガス浄化効率は85%と実施例11のハニカム構造体に比べ小さかった。

【0086】

【発明の効果】以上、本発明によれば、スート等の捕集効率の向上、触媒の有効利用による浄化性能の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上できる多孔質ハニカム構造体を提供することができる。このため、特に、ディーゼルパーティキュレートフィルターや排ガス浄化用触媒担体等の排ガス浄化手段として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】断層気孔率分布を測定する方法を示す隔壁の断面図である。

【図2】図1に示す方法により求めた断層気孔率分布の一例を示すグラフである。

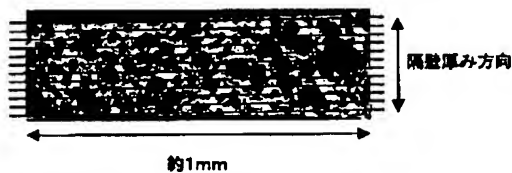
【図3】図2に示す断層気孔率分布を各級数でフーリエ変換した結果を示すグラフである。

【図4】各実施例及び比較例により、気孔率と展開長さ比との関係を示すグラフである。

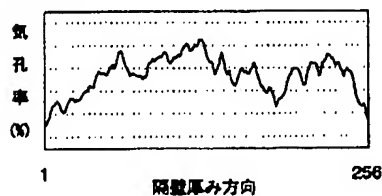
【図5】各実施例及び比較例により、気孔率と、一次成分振幅スペクトル（S）及び二次成分振幅スペクトル（F）の平均値（X）との関係を示すグラフである。

【図6】各実施例及び比較例により、一次成分振幅スペクトル（S）及び二次成分振幅スペクトル（F）の平均値（X）と、スート捕集圧損との関係を示すグラフである。

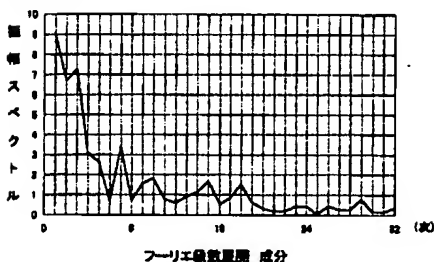
【図1】



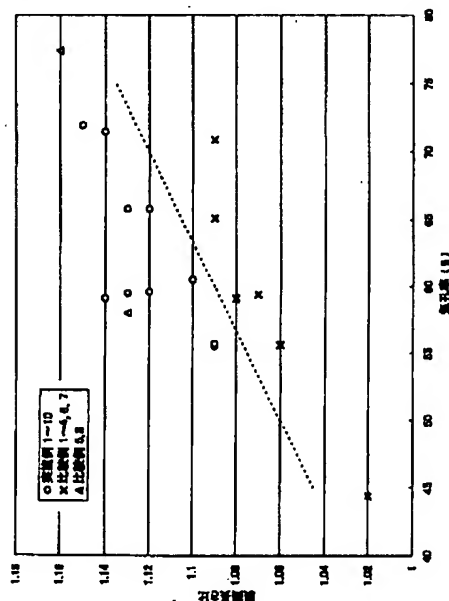
【図2】



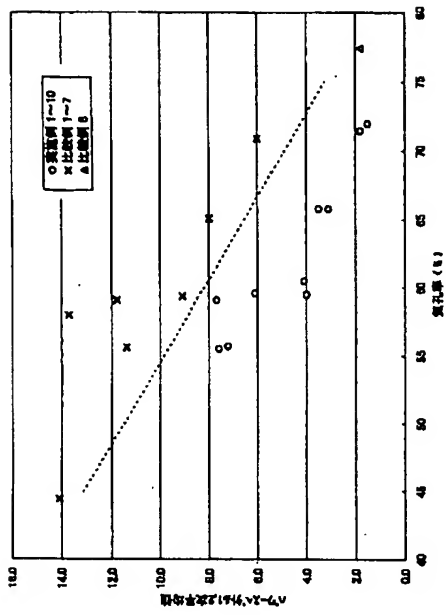
【図3】



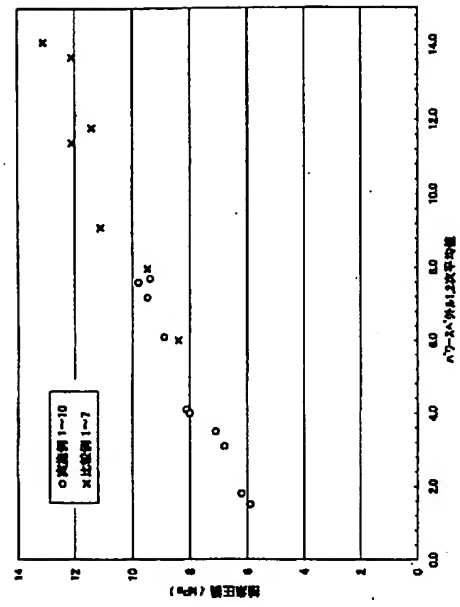
【図4】



【図 5】



【図 6】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 J 35/10

F 0 1 N 3/02 3 0 1 C

4 G 0 6 9

C 0 4 B 38/06

F 0 1 N 3/28 3 0 1 P

F 0 1 N 3/02

B 0 1 D 53/36 C

F 0 1 N 3/28

B 0 1 D 53/36 1 0 3 C

F ターム (参考) 3G091 AB02 GA06 GA16 GB06W GB17X

4D019 AA01 BA05 BB06 BD01 BD02 CA01

4D048 AA14 BA10X BA10Y BB02 BB14 BB17 CC34 CC41 EA06

4D058 JA38 JB06 JB29 SA08

4G069 AA01 AA08 BA13A BA13B CA03 CA18 DA06 EA19 EA25 EA27

EC18X EC18Y EC30 ED06 FA01 FB36 FB67